

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-069855

(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-226565

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2002

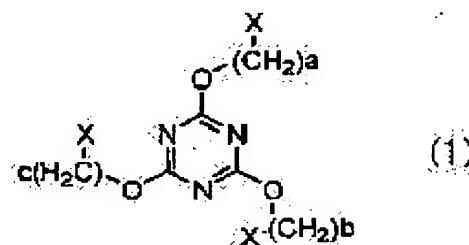
(72)Inventor : KOITABASHI RYUJI
KUSAKI WATARU
TAKEDA TAKANOBU
WATANABE OSAMU
NINAGAWA HIROICHI

(54) CHEMICALLY AMPLIFIED NEGATIVE RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemically amplified negative resist material which satisfies high sensitivity, high resolution and aging stability required by lithography in which fine pattern formation is required, particularly electron beam lithography and has excellent process adaptability and a good pattern shape.

SOLUTION: The chemically amplified negative resist material comprises at least a crosslinking agent represented by formula (1), a photoacid generator which generates an acid upon irradiation with a high energy beam and an alkali-soluble resin which takes part in a crosslinking reaction with the acid generated by the photoacid generator to lower solubility in an alkali developer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-69855

(P2004-69855A)

(43) 公開日 平成16年3月4日 (2004. 3. 4)

(51) Int. Cl. ⁷

G 0 3 F 7/038

H 0 1 L 21/027

F I

G 0 3 F 7/038

H 0 1 L 21/30

G 0 1

5 0 2 R

テーマコード (参考)

2 H 0 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-226565 (P2002-226565)
(22) 出願日 平成14年8月2日 (2002. 8. 2)(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 100102532
弁理士 好宮 幹夫
(72) 発明者 小坂橋 龍二
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地
1 信越化学工業株式会社新機能材料技術
研究所内
(72) 発明者 草木 渉
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地
1 信越化学工業株式会社新機能材料技術
研究所内

最終頁に続く

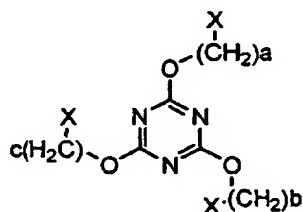
(54) 【発明の名称】 化学増幅型ネガ型レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 微細なパターン形成が要求されるリソグラフィー、特に電子線リソグラフィーで求められる高感度、高解像度、経時安定性をより高いレベルで満たし、優れたプロセス適応性と良好なパターン形状を有する化学増幅型ネガ型レジスト材料を提供する。

【解決手段】 少なくとも、下記一般式 (1) で示される架橋剤、高エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤、光酸発生剤より発生する酸によって架橋反応し、アルカリ現像液に対する溶解性が減少するアルカリ可溶性樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ネガ型レジスト材料。

【化16】



(1)

10

【選択図】

なし

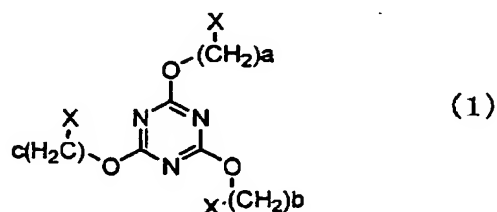
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、下記一般式（１）で示される架橋剤、高エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤、光酸発生剤より発生する酸によって架橋反応し、アルカリ現像液に対する溶解性が減少するアルカリ可溶性樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ネガ型レジスト材料。

【化 1】



10

（式中、a、b、c はおのこの独立して 0～6 の正数を示し、X は下記一般式（２）で示す不飽和アルキル基、又はエポキシ基を示す。）

【化 2】



20

（式中、R1～R3 はおのこの独立していて、水素原子、炭素数 1～6 までのアルキル基、置換可アルキル基、ハロゲン原子を表す。）

【請求項 2】

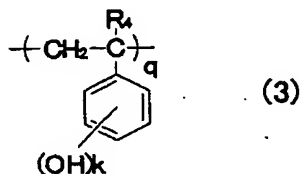
前記アルカリ可溶性樹脂として、フェノール樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 に記載した化学増幅型ネガ型レジスト材料。

30

【請求項 3】

前記アルカリ可溶性樹脂として、下記一般式（３）で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が 1,000～500,000 である高分子化合物を含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載した化学増幅型ネガ型レジスト材料。

【化 3】



40

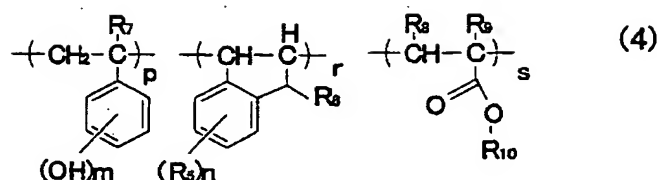
（式中、R4 は水素原子またはメチル基を表す。また、k は 0 または、1 から 5 の正の整数であり、q は正数である。）

【請求項 4】

前記アルカリ可溶性樹脂として、下記一般式（４）で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が 1,000～500,000 である高分子化合物を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載した化学増幅型ネガ型レジスト材料。

50

【化 4】



10

(式中、R 5、R 6 はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、直鎖状または分岐状アルキル基、置換可アルコキシ基、ハロゲン原子を表し、R 7、R 8 は水素原子またはメチル基を表し、R 9 は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を表し、R 10 は炭素数 1 から 20 の置換可アルキル基を表す。また、n は 0 または 1 から 4 の正の整数であり、m は 0 または 1 から 5 の正の整数である。また、p、s は 0 または正数であり、r は正数である。)

【請求項 5】

前記アルカリ可溶性樹脂である繰り返し単位を有する高分子化合物が、重量平均分子量が 2, 000 ~ 4, 000 である高分子化合物と、重量平均分子量が 4, 000 ~ 8, 000 である高分子化合物のいずれをも含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載した化学増幅型ネガ型レジスト材料。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載した化学増幅型ネガ型レジスト材料であって、さらに有機溶剤および／または一般式 (1) 以外の架橋剤も含有するものであることを特徴とする化学増幅型ネガ型レジスト材料。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載した化学増幅型ネガ型レジスト材料であって、さらに添加剤として塩基性化合物および／または界面活性剤が配合されたものであることを特徴とする化学増幅型ネガ型レジスト材料。

【請求項 8】

少なくとも、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の化学増幅型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線を照射する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトロン放射線などの高エネルギー線に感応する、特に超 LSI 製造用の微細パターン形成材料、マスクパターン形成材料として好適な化学増幅型ネガ型レジスト材料に関する。

【0002】

40

【従来の技術】

近年、集積回路の高集積化に伴いより微細なパターン形成が求められ、酸を触媒とした化学増幅型レジストが有用視されている。また、この際露光源として紫外線、遠紫外線、電子線などの高エネルギー線が用いられるが、特に 0.1 μm 以下の超微細加工技術として注目される電子線リソグラフィにおいては、パターンサイズ寸法性等にすぐれる、架橋剤を配合した化学増幅型ネガ型レジスト材料 (特開平 5-34922、特開平 6-301200) が注目され、マスクパターン形成材料としても不可欠となっている。

【0003】

しかし、電子線での描画は従来の一括露光に比べ時間がかかるため、スループットを上げるにはより高感度化が求められ、また描画中、描画後の真空中での経時安定性も重要な性

50

能の一つとして求められる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

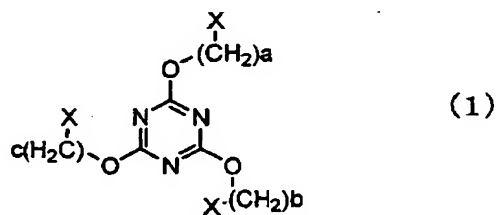
本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細なパターン形成が要求されるリソグラフィー、特に電子線リソグラフィーで求められる高感度、高解像度、経時安定性をより高いレベルで満たし、優れたプロセス適応性と良好なパターン形状を有する化学増幅型ネガ型レジスト材料を提供することを主たる目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明によれば、少なくとも、下記一般式(1)で示される架橋剤、高エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤、光酸発生剤より発生する酸によって架橋反応し、アルカリ現像液に対する溶解性が減少するアルカリ可溶性樹脂を含むことを特徴とする化学増幅型ネガ型レジスト材料が提供される(請求項1)。

【化5】



20

(式中、a、b、cはおおの独立して0～6の正数を示し、Xは下記一般式(2)で示す不飽和アルキル基、又はエポキシ基を示す。)

【化6】



30

(式中、R1～R3はおおの独立していて、水素原子、炭素数1～6までのアルキル基、置換可アルキル基、ハロゲン原子を表す。)

【0006】

このように、少なくとも、上記一般式(1)で示される架橋剤、光酸発生剤、およびアルカリ可溶性樹脂を含む化学増幅型ネガ型レジスト材料であれば、高エネルギー線を照射するリソグラフィー、特に電子線リソグラフィーにおいて高感度、高解像度で、経時安定性の高い化学増幅型ネガ型レジスト材料とすることができる。

40

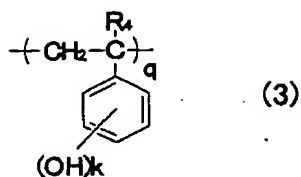
【0007】

この場合、本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料に配合するアルカリ可溶性樹脂(いわゆる、ベース樹脂)の好適な例としては、

フェノール樹脂(請求項2)、

下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物(請求項3)、

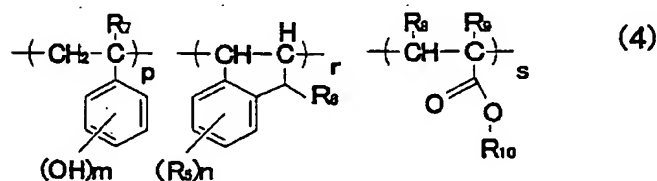
【化7】



(式中、R 4 は水素原子またはメチル基を表す。また、k は0または、1 から5 の正の整数であり、q は正数である。)

下記一般式 (4) で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が1, 000 ~ 500, 000 である高分子化合物 (請求項4) を挙げることができる。

【化8】



(式中、R 5、R 6 はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、直鎖状または分岐状アルキル基、置換可アルコキシ基、ハロゲン原子を表し、R 7、R 8 は水素原子またはメチル基を表し、R 9 は水素原子、メチル基、アルコシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を表し、R 10 は炭素数1 から20 の置換可アルキル基を表す。また、n は0 または1 から4 の正の整数であり、m は0 または1 から5 の正の整数である。また、p、s は0 または正数であり、r は正数である。)

【0008】

これらのアルカリ可溶性樹脂を、ベース樹脂として含有する化学増幅型ネガ型レジスト材料とすれば、露光前後のレジスト膜の溶解コントラストが高く、高感度、高解像性、経時安定性を有するとともに、より優れたエッチング耐性を示すものとなる。また、これらの優れた特性に加え、樹脂の生産性も高いことから、実用性がきわめて高く、超LSI用レジスト材料として非常に有効である。

なお、これらのアルカリ可溶性樹脂は、単独で配合されてもよいし、複数種ブレンドするようにしてもよい。

【0009】

また、前記アルカリ可溶性樹脂である繰り返し単位を有する高分子化合物は、重量平均分子量が2, 000 ~ 4, 000 である高分子化合物と、重量平均分子量が4, 000 ~ 8, 000 である高分子化合物のいずれをも含むものとするのが好ましい (請求項5)。

【0010】

そして、本発明では、さらに有機溶剤および/または一般式 (1) 以外の架橋剤も含有する化学増幅型ネガ型レジスト材料とすることができる (請求項6)。このように、前記一般式 (1) の架橋剤、光酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂を含むとともに、さらに有機溶剤および/または一般式 (1) 以外の架橋剤を配合することによって、塗布性、アルカリ可溶性、透過率等を目的に応じ適宜調整することができる。

【0011】

また、本発明では、さらに添加剤として塩基性化合物および/または界面活性剤を配合す

10

20

30

40

50

ることができる（請求項7）。

塩基性化合物を添加することによって、例えばレジスト膜中での酸の拡散速度を抑制し解像度を向上させることが出来るし、界面活性剤を添加することによってレジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することが出来る。

【0012】

このような本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料は、少なくとも、該レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線を照射する工程と、現像液を用いて現像する工程とを行うことによって、半導体基板やマスク基板等にパターンを形成する方法として用いることが出来る（請求項8）。

もちろん、露光後加熱処理を加えた後に現像してもよいし、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等その他の各種の工程が行われてもよいことは言うまでもない。

【0013】

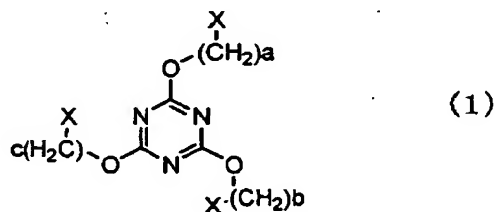
【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式（1）で示される化合物が化学増幅型ネガ型レジスト材料の架橋剤として有効で、ベース樹脂としてフェノール樹脂や前記一般式（3）あるいは（4）で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が1,000～500,000の高分子化合物を用い、これに光酸発生剤を含有させた化学増幅型ネガ型レジスト材料が、高感度であり、レジスト膜の溶解コントラスト、解像性が高く、保存安定性が高い上に、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好な実用性が高い超LSI用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。

【0014】

【化9】



30

（式中、a、b、cはおのこの独立して0～6の正数を示し、Xは下記一般式（2）で示す不飽和アルキル基、又はエポキシ基を示す。）

【化10】



40

（式中、R1～R3はおのこの独立していて、水素原子、炭素数1～6までのアルキル基、置換可アルキル基、ハロゲン原子を表す。）

【0015】

ここでXが不飽和アルキル基の場合、直鎖、分岐は問わないが、a、b、cは0～3がより望ましく、特にビニル基、アリル基、イソブチレン基などが好適である。具体的にはトリビニルシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリス（2-メチルアリル）シアヌレ

50

ートなどが例示できる。Xがエポキシ基の場合はa、b、cは0～3がより望ましく、2、4、6-トリス(2,3-エポキシプロポキシ)-1,3,5-トリアジンなどが特に好ましい。

また、R1～R3がハロゲン原子を示す場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

【0016】

ここで、一般式(1)は単独又は2種以上混合して用いることができ、添加量としては、単独で用いる場合レジスト材料中の固形分100重量部に対して2～40重量部、好ましくは5～20重量部であり、2種類以上混合して用いる場合はレジスト材料中の固形分100重量部に対して1種類あたり0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部であり、総量として2～40重量部、好ましくは5～20重量部である。

これは架橋剤の量が2重量部を下回ると十分に架橋が進まなく現像後のパターン形状が劣化する場合があり、また40重量部を超えると現像時の溶解コントラストが劣化する場合があるためである。更に露光波長における透過率が低い架橋剤を用い、その添加量によってレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

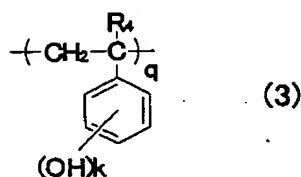
【0017】

次に、本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料に配合するベース樹脂としてのアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性であり、高エネルギー線照射により光酸発生剤から発生する酸によって架橋反応し、アルカリ現像液に対する溶解性が減少するものであれば原則として限定されないが、好適な例としては、

フェノール樹脂、

下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物、

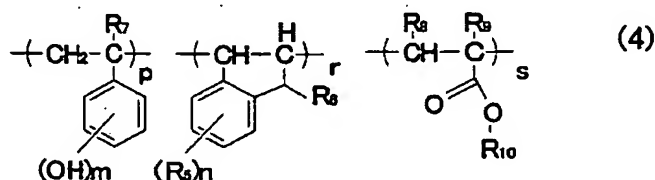
【化11】



(式中、R4は水素原子またはメチル基を表す。また、kは0または、1から5の正の整数であり、qは正数である。)

下記一般式(4)で示される繰り返し単位を有する、重量平均分子量が1,000～500,000である高分子化合物を挙げることができる。

【化12】



(式中、R5、R6はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、直鎖状または分岐状アルキル基、置換可アルコキシ基、ハロゲン原子を表し、R7、R8は水素原子またはメチル基を表し、R9は水素原子、メチル基、アルコシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を表し、R10は炭素数1から20の置換可アルキル基を表す。また、nは0

または1から4の正の整数であり、mは0または1から5の正の整数である。また、p、sは0または正数であり、rは正数である。)

【0018】

なお、上記R5、R6における直鎖状または分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、t e r t-ブチル基等を例示できる。

また、上記R5、R6がハロゲン原子を示す場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

【0019】

また、R5、R6、R10が、ネガ架橋反応を促進する基としては、種々選定されるが、
下記一般式(5)、(6)で示される基が特に好ましい。 10

【化13】



(但し、式中dは0~5の整数である。)

【化14】



(但し、式中Yは、ヒドロキシ基、または、フッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、eは1~3の整数である。)

【0020】

一般式(5)のエポキシアルキル基としての具体例としては、エポキシ基、エポキシメチル基などが挙げられる。

一般式(6)の具体例としては、ヒドロキシメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基などが挙げられる。

【0021】

なお、これらのアルカリ可溶性樹脂は、単独で配合されてもよいし、複数種ブレンドするようにしてもよい。

また、本発明で配合される高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が、1,000~500,000、好ましくは2,000~10,000であるものが用いられる。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまう。 40

【0022】

更に、本発明のベース樹脂としての高分子化合物は、重量平均分子量が2,000~4,000である高分子化合物と、重量平均分子量が4,000~8,000である高分子化合物を混合して配合することで、より高いコントラストが得られる。配合比率としては、重量平均分子量が4,000~8,000である高分子化合物を1とした場合、好ましくは1:10から1:0.5、より好ましくは1:2から1:0.7である。

【0023】

これらのアルカリ可溶性樹脂を、ベース樹脂として含有し、前記一般式(1)で示される 50

架橋剤を配合して化学増幅型ネガ型レジスト材料とすれば、露光前後のレジスト膜の溶解コントラストが高く、高感度、高解像性、経時安定性を有するとともに、より優れたエッチング耐性を示すものとなり、特に電子線リソグラフィにおけるネガ型レジスト材料として非常に有効である。

【0024】

本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料に配合される光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでもかまわない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド型酸発生剤等がある。以下に詳述するがこれらは単独或いは2種以上混合して用いることができる。

10

【0025】

スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネートの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキシシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンズルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンズルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンズルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンズルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンズルホネート、メタンズルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

20

30

【0026】

ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネートの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンズルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンズルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンズルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンズルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンズルホネート、メタンズルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

40

【0027】

スルホニルジアゾメタンとしては、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルプロピルスルホニル)ジア

50

ゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (パーフルオロイソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル-2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブトキシカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニルカルボニルジアゾメタンが挙げられる。

10

【0028】

N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等の組み合わせの化合物が挙げられる。

20

【0029】

ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

【0030】

ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基の全てをトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等で置換した化合物が挙げられる。

30

【0031】

ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2, 4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネート、2, 6-ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

40

【0032】

スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス (フェニルスルホニル) メタン、ビス (4-メチルフェニルスルホニル) メタン、ビス (2-ナフチルスルホニル) メタン、2, 2-ビス (フェニルスルホニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メチルフェニルスルホニル) プロパン、2, 2-ビス (2-ナフチルスルホニル) プロパン、2-メチル-2- (p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン、2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-

50

トルエンスルホニル) プロパン、2, 4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル) ペンタン-3-オン等が挙げられる。

【0033】

グリオキシム誘導体型の光酸発生剤の例としては、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*tert*-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(シクロヘキシルスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*p*-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*p-tert*-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0034】

中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、*N*-スルホニルオキシイミドである。

レジストに用いられる架橋剤およびベース樹脂の反応性等により最適な発生酸のアニオンは異なるが、一般的には揮発性がないもの、極端に拡散性の高くないものを選ばれる。この場合好適なアニオンは、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸アニオン等である。

【0035】

本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料における光酸発生剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部である。上記光酸発生剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0036】

本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料における有機溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸3-メトキシブチル、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-エトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジアセトンアルコール、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリ

コールモノエチルエーテル、3-メチルー3-メトキシブタノール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、テトラメチレンスルホン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

特に好ましいものは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、乳酸アルキルエステルである。これらの溶剤は単独でも2種以上混合してもよい。好ましい混合溶剤の例はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルである。

なお、本発明におけるプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。また、このプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートには1, 2置換体と1, 3置換体があり、置換位置の組み合わせで3種の異性体があるが、単独あるいはこれらの混合物のいずれの場合でもよい。

また、上記の乳酸アルキルエステルのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。

【0038】

溶剤としてプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを添加する際には全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましく、乳酸アルキルエステルを添加する際にも全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましい。また、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルの混合溶剤を溶剤として用いる際には、その合計量が全溶剤に対して50重量%以上であることが好ましい。この場合、更に好ましくは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを60~95重量%、乳酸アルキルエステルを5~40重量%の割合とすることが好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが少ないと、塗布性劣化等の問題があり、多すぎると溶解性不十分、パーティクル、異物の発生等の問題がある。乳酸アルキルエステルが少ないと溶解性不十分、パーティクル、異物の増加等の問題があり、多すぎると粘度が高くなり塗布性が悪くなる上、保存安定性の劣化等の問題がある。

【0039】

これら溶剤の添加量は化学増幅ネガ型レジスト材料の固形分100重量部に対して300~2,000重量部、好ましくは400~1,000重量部であるが、既存の成膜方法で可能な濃度であればこれに限定されるものではない。

【0040】

次に、本発明で配合される一般式(1)以外の架橋剤としては、前述した光酸発生剤より発生した酸もしくは光により直接、ポリマー分子内及び分子間を架橋するものであれば、いずれのものでもかまわない。好適な架橋剤としてはビスアジド類、アルコキシメチルグリコールウリル類、アルコキシメチルメラミン類がある。

【0041】

ビスアジド類としては、4, 4'-ジアジドフェニルサルファイド、ビス(4-アジドベンジル)メタン、ビス(3-クロルー4-アジドベンジル)メタン、ビス-4-アジドベンジリデン、2, 6-ビス(4-アジドベンジリデン)-シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノンが挙げられる。

アルコキシメチルグリコールウリル類として、テトラメトキシメチルグリコールウリル、1, 3-ビスメトキシメチルー4, 5-ビスメトキシエチレンウレア、ビスメトキシメチルウレアが挙げられる。

アルコキシメチルメラミン類として、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミンが挙げられる。

【0042】

本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料における一般式(1)の架橋剤に加えて配合される(1)以外の架橋剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して

2～40重量部、好ましくは5～20重量部である。上記架橋剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。更に露光波長における透過率が低い架橋剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0043】

本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料に添加される塩基性化合物は、光酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0044】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0045】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、

オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、

第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*、*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*、*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*、*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0046】

また、混成アミン類としては、例えば、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0047】

芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えば、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えば、ピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピ

ロール等)、オキサゾール誘導体(例えば、オキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えば、チアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えば、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えば、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えば、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えば、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0048】

更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物としては、例えば、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等)などが例示され、

スルホニル基を有する含窒素化合物として、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、

ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0049】

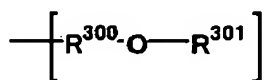
更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種または2種以上を添加することもできる。

$N(Z)_n(Y)_{3-n}$ (B) - 1

式中、 $n = 1, 2, 3$ である。側鎖 Z は同一でも異なっても良く、下記一般式 (Z) - 1 ~ (Z) - 3 で表すことができる。側鎖 Y は同一または異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状、あるいは環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、 Z 同士が結合して環を形成しても良い。

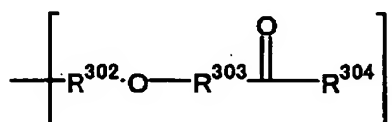
【0050】

【化15】

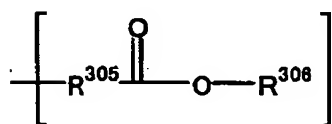


(Z) - 1

10



(Z) - 2



(Z) - 3

20

【0051】

ここで、 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、 R^{301} 、 R^{304} は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルキル基であり、ヒドロキシル基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。 R^{303} は単結合、炭素数1~4の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、 R^{306} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状、あるいは環状のアルキル基であり、ヒドロキシル基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

30

【0052】

一般式 (B) - 1 で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (2 - メトキシエトキシメトキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (1 - メトキシエトキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (1 - エトキシエトキシ) エチル] アミン、トリス [2 - (1 - エトキシプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2 - {2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ} エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサー - 1, 10 - ジアザビシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18 - テトラオキサー - 1, 10 - ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13 - テトラオキサー - 7, 16 - ジアザビシクロオクタデカン、1 - アザ - 12 - クラウン - 4, 1 - アザ - 15 - クラウン - 5, 1 - アザ - 18 - クラウン - 6、トリス (2 - フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2 - アセトキシエチル) アミン、トリス (2 - プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2 - ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2 - メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2 - tert - ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2 -

40

50

(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0053】

なお、塩基性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0~2重量部、特に0.01~1重量部を混合したものが好適である。配合量が2重量部を超えると感度が低下しすぎることがある。

【0054】

本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料中には、更に、塗布性を向上させるため等の理由

により界面活性剤を加えることができる。

【0055】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352 (トーケムプロダクト)、メガファックF171, F172, F173 (大日本インキ化学工業)、フロラードFC430, FC431 (住友スリーエム)、アサヒガードAG710, サーフロンS-381, S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106、サーフィノールE1004, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40 (旭硝子) 等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341, X-70-092, X-70-093 (信越化学工業)、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフロンNo. 75, No. 95 (共栄社油脂化学工業) が挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004, KH-20, KH-30が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0056】

本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料組成物中の固形分100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0057】

本発明の、一般式(1)で示される架橋剤と、フェノール樹脂や一般式(3)あるいは(4)で示される高分子化合物などのアルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤、一般式(1)以外の架橋剤、有機溶剤、塩基性化合物等を含む化学増幅型ネガ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されず公知のリソグラフィ技術に適用できるが、高感度で保存安定性が高いので、電子線リソグラフィに特に有用である。

【0058】

例えば、本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料を、集積回路製造用等の基板(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等)もしくはフォトマスク用のブランクス上に、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.2~2.0μmとなるように塗布し、ホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間プリベークする。

【0059】

次いで紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトロン放射線などの高エネルギー線から選ばれる光源好ましくは300nm以下の露光波長で目的とするパターンを、所定のマスクを通じてもしくは直接、露光を行う。露光量は、光露光であれば1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度、また、電子線露光であれば、0.1~20μC/cm²程度、好ましくは3~10μC/cm²程度となるように露光することが好ましい。ホットプレート上で60~150℃、1~20分間、好ましくは80~120℃、1~10分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。

【0060】

更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TM 50

A H) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬 (d i p) 法、パドル (p u d d l e) 法、スプレー (s p r a y) 法等の常法により現像する。こうして、レジスト膜の露光された部分はベース樹脂が架橋しているので現像液により溶解され難く、露光されなかったレジストは溶解して基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～193 nmの遠紫外線、157 nmの真空紫外線、電子線、X線、軟X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。

【0061】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制 10
限されるものではない。

(実施例、比較例)

別表1、2に示すレジスト材料を調製した。表中の値は、それぞれの重量比で混合したことを示す。このときの、別表1、2に挙げるレジスト組成物は次の通りである。

【0062】

重合体1： ヒドロキシスチレン重合体

(平均分子量7000、分散度1.8)

重合体2： ヒドロキシスチレン-インデン共重合体

(平均分子量6000、分散度1.8、組成比 ヒドロキシスチレン：インデン
= 85：15) 20

重合体3： ヒドロキシスチレン-インデン共重合体

(平均分子量3000、分散度1.8、組成比 ヒドロキシスチレン：インデン= 82.
5：17.5)

重合体4： ヒドロキシスチレン-インデン-メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル (平均分子量5100、分散度1.9、4.2：8.2：7.6)

架橋剤1： トリビニルシアヌレート (式(1)の架橋剤)

架橋剤2： トリアリルシアヌレート (式(1)の架橋剤)

架橋剤3： 2, 4, 6-トリス (2, 3-エポキシプロポキシ) -1, 3, 5-トリアジン (式(1)の架橋剤)

架橋剤4： テトラメトキシメチルグリコールウリル 30

架橋剤5： ヘキサメトキシメチルメラミン

光酸発生剤1： トルエンスルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム

光酸発生剤2： カンファースルホン酸トリフェニルスルホニウム

光酸発生剤3： 4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホン酸トリフェニルスルホニウム

光酸発生剤4： ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン

光酸発生剤5： (n-ブチルスルホニル) -5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸イミド

塩基性化合物1： トリ n-ブチルアミン 40

塩基性化合物2： トリス [2-(メトキシメトキシ) エチル] アミン

塩基性化合物3： トリス (2-アセトキシエチル) アミン

界面活性剤1： FC-430 (住友3M社製)

界面活性剤2： KH-20 (旭硝子社製)

溶剤1： プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤2： 乳酸エチル

【0063】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
重合体1	80	80	80	80			80			40	40		40
重合体2								80		40	40	40	
重合体3									80			40	40
重合体4	10			10	5		3			2			4
架橋剤1		10				5	3	2			2		
架橋剤2							3		2			2	
架橋剤3			10							8	8		
架橋剤4					5								
架橋剤5						5		8					8
酸発生剤1	10	10	10										
酸発生剤2				10	10	10	10			10	10	5	
酸発生剤3								5	5				10
酸発生剤4								5					
酸発生剤5									5			5	
塩基性化合物1	0.6	0.8	0.8										
塩基性化合物2				0.6	0.6	0.6	0.6			0.6	0.6	0.6	
塩基性化合物3								0.6	0.6				0.6
界面活性剤1								0.2	0.2				0.2
界面活性剤2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	0.1	
溶剤1	1300	1300	1300					870	870	760	760	760	760
溶剤2				1300	1300	1300	1300	430	430	540	540	540	540

【0064】

【表2】

10

20

30

40

	比較例1	比較例2	比較例3
重合体1		80	
重合体2	80		
重合体3			80
重合体4			
架橋剤1			
架橋剤2			
架橋剤3			
架橋剤4	10		5
架橋剤5		10	5
酸発生剤1	10		
酸発生剤2		10	
酸発生剤3			5
酸発生剤4			5
酸発生剤5			
塩基性化合物1	0.6		
塩基性化合物2		0.6	
塩基性化合物3			0.6
界面活性剤1			0.2
界面活性剤2	0.2	0.2	
溶剤1	1300		870
溶剤2		1300	430

10

20

【0065】

得られたレジスト材料を0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過した後、このレジスト液をシリコンウエーハ上へスピンコーティングし、厚さ0.4 μm に塗布した。

次いで、このシリコンウエーハを100℃のホットプレートで4分間ベークした。更に、電子線露光装置（エリオニクス社製、ELS-3700 加速電圧30keV）を用いて露光し、130℃で4分間ベーク（PEB：post exposure bake）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ネガ型のパターン（実施例1～13、比較例1～3）を得ることができた。

30

【0066】

得られたレジストパターンを次のように評価した。

0.20 μm のラインアンドスペースのトップとボトムを1：1で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した。

【0067】

真空中のPED（Post Exposure Delay）を評価するには電子線露光装置により露光した後、24時間真空中に引かれた装置内に放置し、その後にPED及び現像を行った。得られた0.20 μm のラインアンドスペースのEopにおける線幅を、露光後すぐにベークした時の線幅と比較し、その差を[nm]表示した。

40

【0068】

保存安定性は経時変化における異物の析出あるいは感度変化で判断した。異物は最長100日間、パーティクルカウンター（リオン社製、KL-20A）でレジスト溶液1ml中に含まれる0.3 μm 以上の粒子の数が5個以下であること、あるいは製造直後の感度（上述のEop）からの経時変化の変動が5%以内のものを良好とし、それ以下のものを悪とした。

【0069】

上記の感度、限界解像度、真空中のPED、保存安定性の評価結果を下記表3に示す。

【表3】

	Eop[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	限界解像度[nm]	真空中のPED[nm]	保存安定性
実施例1	7.8	85	6.6	良好
実施例2	9.0	70	6.5	良好
実施例3	9.8	80	6.9	良好
実施例4	8.2	100	3.8	良好
実施例5	9.9	105	4.0	良好
実施例6	10.5	95	4.0	良好
実施例7	9.0	95	3.9	良好
実施例8	10.2	115	6.2	良好
実施例9	12.0	110	7.1	良好
実施例10	9.2	95	2.9	良好
実施例11	9.6	85	2.6	良好
実施例12	13.5	85	3.5	良好
実施例13	10.3	90	5.5	良好
比較例1	6.8	100	9.0	良好
比較例2	8.0	125	5.3	悪
比較例3	9.2	120	8.8	良好

10

【0070】

表3から明らかであるように、本発明の化学増幅型ネガ型レジスト材料を用いてリソグラフィを行った場合には、感度が良好で、解像度が高く、保存安定性も高く良好な結果が得られた。一方、比較例では、これらの項目の内少なくとも一つの項目において、特性が良くないことがわかる。

20

【0071】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0072】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、少なくとも前記一般式(1)で示される架橋剤を化学増幅型ネガ型レジスト材料に配合することにより、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが高く、高感度で高解像性を有し、露光後の経時安定性の非常に優れた、特に超LSI製造用の電子線リソグラフィによる微細パターン形成材料、マスクパターン形成材料として好適な化学増幅型ネガ型レジスト材料を提供することができる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 武田 隆信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 渡邊 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 蜷川 博一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC01 AC04 AC05 AC06 AC08 AD01 BE00

CB28 CB52 CB55 CC20 FA03 FA12 FA17